

STUDIEN ZUM VORGANG DER WASSERSTOFFÜBERTRAGUNG 32¹

ÜBER EINIGE FAKTOREN, WELCHE DAS CARBINOL-PINAKOL-VERHÄLTNISS UND DIE ASYMMETRISCHE INDUKTION BEI DER ELEKTROCHEMISCHEN REDUKTION VON ACETOPHENON BESTIMMEN

L. Horner* und R. Schneider

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Received in Germany 9 April 1973; received in UK for publication 6 July 1973).

DER Verlauf der elektrochemischen Reaktionen hängt von einer Reihe von Faktoren ab: 1. der Struktur des Depolarisators, 2. der Art des Leitsalzes, 3. dem Lösungsmittel, 4. der Temperatur, 5. dem Elektrodenmaterial, 6. dem Potential, 7. dem pH , 8. der Stromdichte. Diese Größen beeinflussen die Adsorption des Depolarisators in der elektrischen Doppelschicht und damit auch Art und Menge der gebildeten Reaktionsprodukte.

In unserem Arbeitskreis haben wir zum Studium der Vorgänge in der elektrischen Doppelschicht einen neuen Weg beschritten: die Anwendung chiraler Leitsalze bei der elektrochemischen Reduktion von Depolarisatoren mit prochiralen Zentren². Im folgenden werden einige Ergebnisse vorgestellt, die den Einfluß der Temperatur (Tab.1), des Elektrodenmaterials (Tab.2), des Lösungsmittels (Tab.3), des pH (Tab.4), des Potentials (Tab.5) und der Art des Leitsalzes (Tab.6) auf das Carbinol-Pinakol-Verhältnis sowie Grad und Richtung der asymmetrischen Induktion des Carbinols bei der elektrochemischen Reduktion von Acetophenon zeigen.

Legende zu den Tabellen 1-6: Abhängigkeit des Carbinol(C)-Pinakol(P)-Verhältnisses sowie der asymmetrischen Induktion (o.p.) bei der elektrochemischen Reduktion von Acetophenon (0,3 Mol/l) mit 1R,2S-Ephedrinchlormethylat (0,1 Mol/l) (außer Tab.6) in 100 ml Methanol/Wasser (70:30) (außer Tab.4) bei 25-30⁰ (außer Tab.1) an der Hg-Kathode (außer Tab.2)

* Heinrich Hellmann, dem erfolgreichen Hochschullehrer, Forscher und Industriechemiker zum 60. Geburtstag gewidmet

Tab.1: Temperaturabhängigkeit

Temp. (°C)	C (%)	P (%)	o.p. (% S)
+60	36	39	3,0
25-35	42	40	5,9
5	42	40	7,1
-10	58	22	7,9
-30	64	11	5,7

Tab.2: Abhängigkeit v. Elektrodenmat.

Elektr.mat.	C (%)	P (%)	o.p. (% S)
Sn	33	50	3,2
Al	43	28	4,1
Pb	58	11	6,2
Cd	53	11	6,9
Hg	36	42	6,5

Tab. 3 : Lösungsmittelabhängigkeit

Lösungsmittel	C (%)	P (%)	o.p. (% S)
H ₂ O *	58	31	4,1
CH ₃ OH	44	36	5,0
C ₂ H ₅ OH	44	44	6,7
CH ₃ OH/H ₂ O 70:30	42	40	5,9
CH ₃ OH/DMF 70:30	46	32	4,7
H ₂ O/DMF 70:30	61	14	4,7
H ₂ O/DMF 30:70	35	40	3,2

* Emulsion

Tab. 4: Einfluß zugesetzter Säure

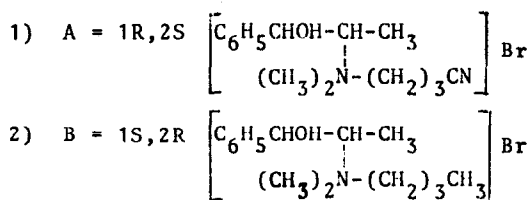
HCL (Mol/l)	C (%)	P (%)	o.p. (% S)
0	15	71	5,6
0,1	20	60	6,0
0,13	28	52	7,1
0,15	31	51	8,2
0,2	31	49	8,3
0,3	18	71	7,9

Tab. 5: Potentialabhängigkeit (0,2 m Essigsäure)

-E (V) *	C (%)	P (%)	o.p. (% S)
1,4	* *	81	
1,6	14	72	7,0
1,75	28	61	7,1
1,95	36	53	8,0
2,1	42	39	5,6
2,5	47	28	6,3

* gemessen gegen die HgSO₄-Elektrode ** überwiegend Acetophenon

Tab. 6: Abhängigkeit von Struktur und Konfiguration des Leitsalzes (0,2 m Essigsäure)



Leitsalz (Mol/l)	C (%)	P (%)	o.p. (%)
0,1 A	36	47	8,3 S
0,05 A			
0,05 TMACl	36	44	10,0 S
0,1 B	30	53	5,1 R
0,05 B			
0,05 TMACl	36	47	2,4 R
0,05 A			
0,05 B	36	47	6,9 S

Diskussion:

1. Mit abnehmender Temperatur nimmt sowohl der Anteil an Carbinol als auch der Grad der asymmetrischen Induktion zu. Deutung: bei tiefer Temperatur ist die Wechselwirkung zwischen chiralem Leitsalz und Acetophenon (festere Adsorption, daher längere Verweilzeit in der elektrischen Doppelschicht) von der Wechselwirkung bei höheren Temperaturen verschieden.

2. Entsprechend der Vorstellung, daß die Adsorption und damit auch die asymmetrische Induktion durch die Art des Elektrodenmaterials bestimmt wird, ändern sich sowohl das Carbinol-Pinakol-Verhältnis als auch der Grad der asymmetrischen Induktion.
3. Zugabe von Säure zum Standardansatz hat einen unterschiedlichen Einfluß auf das Produktverhältnis, wobei der Betrag an asymmetrischer Induktion ansteigt und dann praktisch konstant bleibt. Mit sinkendem pH durchläuft das Carbinol-Pinakol-Verhältnis ein Maximum.
4. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die "Struktur" der elektrischen Doppelschicht ist bezogen auf die Veränderung des Carbinol-Pinakol-Verhältnisses und der asymmetrischen Induktion überraschend groß, aber einer Deutung nur schwierig zugänglich.
5. Wie bekannt, ist die Adsorption der Depolarisatoren an Elektroden potentialabhängig; Tab. 5 zeigt, daß mit negativer werdendem Potential die Bildung des Carbinols begünstigt ist. Offenbar ist die Übergangswahrscheinlichkeit des zweiten Elektrons bei negativerem Potential erhöht. Im Einklang mit der Beobachtung bei wechselstrompolarographischen Messungen, daß im Adsorptionsbereich des Leitsalzes keine starken Schwankungen der Adsorption festzustellen sind, ist auch der Einfluß auf die asymmetrische Induktion gering.
6. Tabelle 6 zeigt: a) Das Carbinol-Pinakol-Verhältnis ist von Struktur und Konfiguration der Leitsalze A und B unabhängig.
b) Die Richtung der asymmetrischen Induktion ist eindeutig durch das Leitsalz A bestimmt, das, wie durch wechselstrompolarographische Messungen bestätigt wird, bevorzugt adsorbiert ist.

Literatur

- 1) 31. Mittel. L.Horner, J.Röder und D.Gammel, PHOSPHORUS, z.Z. im Druck
- 2) L.Horner und D.Degner, Tetrahedron Letters (London) 1968, 5889
L.Horner und D.H.Skaletz, Tetrahedron Letters (London) 1970, 3679
L.Horner und D.Degner, Tetrahedron Letters (London) 1971, 1241, 1245